



JP2080470

Bibliographic Data

1st Page Image

**RECORDING FLUID**

**Title:**  
**Patent Number:** JP2080470  
**Publication date:** 1990-03-20  
**Inventor(s):** TAKIMOTO HIROSHI; others: 01  
**Applicant(s):** MITSUBISHI KASEI CORP  
**Application Number:** JP19880231286 19880914  
**Priority Number (s):**  
**IPC Classification:** C09D11/00 ; C09B45/08 ; C09B45/10  
**Requested Patent:** JP2080470  
**Equivalents:**

---

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a recording fluid excellent in solubility, storage stability, print density, water resistance and light resistance and suitable for ink jet recording by mixing an aqueous medium with polyethyleneimine and a specified azo dye chelated with Co or Cu.

**CONSTITUTION:** An ink jet recording fluid is obtained by mixing at least one dye selected from compounds of formulas I, II and III (wherein X and Y are each H, SO<sub>3</sub>M, a halogen, methyl, methoxy, ethoxy, nitro or acetylamino; L is Cu or Co; Z, A and B are each an unsubstituted or substituted phenyl or naphthyl; W is methyl, COOM or an alkoxycarbonyl, M is an alkali metal, NH<sub>4</sub>, an amine salt; Q<1> and Q<2> are each an unsubstituted or substituted benzene or naphthalene ring residue; R is H, methyl, methoxy, ethoxy, chloride or acetylamino, and n is 0 or 1) with an aqueous medium and polyethyleneimine.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-80470

⑬ Int. Cl.<sup>1</sup>

C 09 D 11/00  
C 09 B 45/08  
45/10

識別記号

P S Z

庁内整理番号

7038-4J  
7433-4H  
7433-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)3月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 記録液

⑯ 特 願 昭63-231286

⑰ 出 願 昭63(1988)9月14日

⑱ 発 明 者 滝 本 浩 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑲ 発 明 者 佐 野 秀 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 恒郎

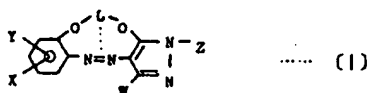
明 細 書

1. 発明の名称

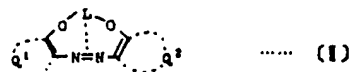
記録液

2. 特許請求の範囲

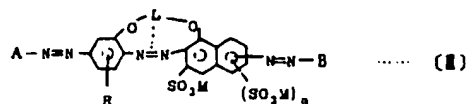
- (I) 水性媒体、ポリエチレンイミン並びに下記一般式(I)



(上式中、X、Yは水素原子、SO<sub>3</sub>M基、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、ニトロ基又はアセチルアミノ基を表わし、Lは銅又はコバルトの金属原子を表わし、Zは置換していてもよいフェニル基又はナフテル基を表わし、Wはメチル基、COOM基又はアルコキシカルボニル基を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩類を表わす。)、下記一般式(II)



(上式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は置換していてもよいベンゼン環又はナフタレン環の残基を表わし、Lは銅又はコバルトの金属原子を表わす。)及び下記一般式(III)



(上式中、A、Bは置換基を有していてもよいフェニル基又はナフテル基を表わし、Rは水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子又はアセチルアミノ基を表わし、Lは銅又はコバルトの金属原子を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩類を表わし、nは0又は1の数を表わす。)で示される染料の少なくとも1種を含有していることを特徴とする記

録液。

### 1. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、記録液、特にインクジェット記録に好適な記録液に関するものである。

(従来の技術)

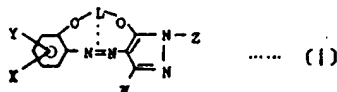
この種の記録液に用いられる溶剤としては、PPC用紙、ファンホールド紙のような一般的なオフィスで汎用されている紙への印字の際の定着が速くかつ印字品位の良好なことが要求されるため、使用し得る溶剤の種類は著しく制限されている。一方、これらの記録液に用いられる染料としては、前記のように限られた種類の溶剤に対し十分な溶解性を有しかつ長期の保存にも耐えて安定なことの他、印字された画像の濃度が高く、耐水性、耐光性にすぐれていること等が要求されている。ところが、従来、かかる記録液に用いられる溶剤、染料に対する多くの要求を同時に満足させることは相当困難なのが実状であった。

性等のいずれにも同時に満足し得る記録液の開発は、従来の解決至難な課題であったといえる。

本発明は、上記の従来の課題を解決し、溶解性が高く、長期間の保存に耐えて安定であり、かつ印字された画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性にすぐれた新規な記録液を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、水性媒体、ポリエチレンイミン並びに下記一般式(I)



(上式中、X、Yは水素原子、SO<sub>3</sub>M基、ハロゲン原子、メチル基、ノトキシ基、エトキシ基、ニトロ基又はアセチルアミノ基を表わし、Lは銅又はコバルトの金属原子を表わし、Zは置換していてもよいフェニル基又はナフテル基を表わし、Wはメチル基、COOM基又はアルコキシ

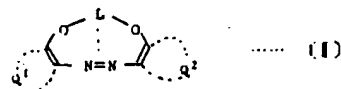
(発明が解決しようとする課題)

すなわち、例えば上記染料の耐水性を向上させるために、多くのテトラキス以上のポリアゾ色素が開発されている。しかしながら、ポリアゾ化が進む程、溶解性の低下やインクの粘度上昇等の品質上の欠陥が生起するばかりか、製造上生成する不純物の増えるのに加えコストの上昇も避け難い、という問題点があった。

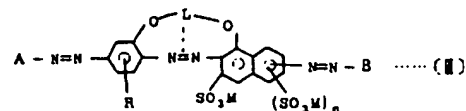
また、このためインク中に含可溶性ポリマーを添加することにより見かけ上色料の耐水性を向上させる方法が、例えば特開昭55-120676号、同56-133376号、同58-69267号、同58-125767号、同59-27973号、同62-119279号、同62-119280号等の特開公報で提案されている。しかしながら、これらの公報公報の方法を追試したところ、色素が不溶化あるいは耐光性が著しく低下したりして、加えて記録液としての実用性が失われる、という問題点があった。

このようにして、その溶解性、耐水性、耐光

カルボニル基を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩類を表わす。)、下記一般式(II)



(上式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は置換していてもよいベンゼン環又はナフタレン環の残基を表わし、Lは銅又はコバルトの金属原子を表わす。)及び下記一般式(III)



(上式中、A、Bは置換基を有していてもよいフェニル基又はナフテル基を表わし、Rは水素原子、メチル基、ノトキシ基、エトキシ基、塩素原子又はアセチルアミノ基を表わし、Lは銅又はコバルトの金属原子を表わし、Mはアルカリ金属、

第 1 表 (その1)

例	前記一般式 (I) の色素具体例の構造式
I - 1	
I - 2	
I - 3	

アンモニウム又はアミン塩類を表わし、nは0又は1の数を表わす。)で示される染料の少なくとも1種を含有していることを特徴とする記録液を要旨とするものである。

尚前記一般式 (I) 及び (II) においてMで示されるアミン塩類とは、アンモニウムの水素原子の1ないし4個が低級アルキル基及び/又はヒドロキシ低級アルキル基で置換されているものを表わす。

本発明で用いる前記一般式 (I)、(II) 及び (III) で示される色素の具体的な例の構造式を、下記第1表、第2表及び第3表のそれぞれにまとめて示す。

第 1 表 (その2)

例	前記一般式 (I) の色素具体例の構造式
I - 4	
I - 5	
I - 6	
I - 7	

第 2 表 (その1)

例	前記一般式 (I) の色素具体例の構造式
II - 1	
II - 2	
II - 3	
II - 4	

第 2 表 (その2)

№	前示一般式(I)の色素具体例の構造式
I-5	 M: (H <sub>3</sub> C) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
I-6	
I-7	 M: H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)
I-8	

第 3 表 (その1)

№	前示一般式(II)の色素具体例の構造式
II-1	
II-2	
II-3	

第 3 表 (その2)

№	前示一般式(II)の色素具体例の構造式
II-4	 M: HN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
II-5	
II-6	 M: (H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
II-7	

以上詳記した本発明で用いる色素化合物は、例えば細田登著「新染料化学」昭和48年12月21日技術堂発行)第406頁下から4行、第407頁上から14行の記載に従い、通常のジアゾ化、カップリング及び錯塩化を実施することにより製造することができる。尚、上記色素は単独で用いても良いが、複数の色素を混合して用いても良い。上記色素の本発明の記録液全重量に対する含有量は、全量で0.2~1.0重量%の範囲、好ましくは0.5~5重量%の範囲である。

また、ポリエチレニイミンとしては、分子量が5000~100000、好ましくは10000~70000のものが用いられ、該記録液全重量に対するその含有量は、0.5~1.0重量%、好ましくは1~5重量%の範囲である。

更に、本発明の記録液に用いる溶剤としては、水の他、水溶性有機溶剤のエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(≒200)、ポ

リエチレングリコール(※400)、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノアリアルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等を含む含有しているのが好ましく、水溶性有機溶剤の含有量としては、記録液全重量に対し、10～50重量%の範囲が挙げられる。

さらにまた、本発明の記録液は記録液全重量に対し0.1～1.0重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ピクレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～0.5重量%の界面活性剤を添加することにより、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

#### (実施例)

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により制限さ

キセノンフェードノーター(スガ試験機製造)を用いて、100時間照射した後の実退色は小さかった。

#### (b) 記録画像の耐水性

水中に24時間浸せきした後の画像の欠けはわずかであり、又濃度の低下も小さかった。

#### (c) 記録液の保存安定性

記録液をテフロン容器に密閉し、5℃と60℃で1ヶ月保存したのちでも、不溶分の析出は認められなかった。

#### 実施例2

記録液の組成	使用量(重量%)
グリセリン	10
エチレングリコール	10
ポリエチレンイミン(分子量70000)	3
第3表Ⅰ-1の色素化合物	3
水	残量
合 計	100

れるものではない。

#### 実施例1

記録液の組成	使用量(重量%)
エチレングリコールモノアリアルエーテル	25
エチレングリコール	22
ポリエチレンイミン(分子量50000)	2
第2表Ⅰ-1の色素化合物	2
水	残量
合 計	100

上記の各成分を容器の中で充分混合溶解し、孔径1μmのテフロンフィルターで加圧ろ過したのち、真空ポンプ及び超音波洗浄機を用いて脱気処理し記録液を調製した。

得られた記録液を用いて、インクジェットプリンター(IP-130K、エプソン株式会社製造)により電子写真用紙(富士ゼロックス製)にインクジェット記録を行い、下記(a)、(b)及び(c)の方法に従って各評価を行った。その結果、いずれも下記のように良好な結果が得られた。(a)記録画像の耐光性

実施例1と同様にして上記組成の記録液を調製し、同様に前記(a)～(c)の評価検討を行った結果、いずれも同様に良好な結果を得た。

#### 実施例3

記録液の組成	使用量(重量%)
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5
グリセリン	15
ポリエチレンイミン(分子量35000)	1.5
第1表Ⅰ-1の色素化合物	1.5
水	残量
合 計	100

実施例1と同様にして上記組成の記録液を調製し、同様に前記(a)～(c)の評価検討を行ったところ、いずれも同様に良好な結果が得られた。

#### 実施例4～7

実施例1における第2表Ⅰ-1の化合物の代わりに、第1表Ⅰ-3若しくはⅠ-7、第2表Ⅰ-5、又は第3表Ⅰ-3の化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして該各記録液を調製し、同様に前記(a)～(c)の評価検討を行っ

たところ、いずれも同様に良好であった。

#### 実施例 8 ~ 12

実施例 2 における第 3 表底Ⅱ-1 の化合物の代りに、第 1 表底Ⅰ-2、第 2 表底Ⅱ-2 若しくはⅡ-8、又は第 3 表底Ⅱ-2 若しくはⅡ-6 の化合物を用いた以外は、実施例 2 と同様にして該各記録液を調製し、同様に前記(a)~(c)の評価検討を行ったところ、いずれも同様に良好であった。

#### 実施例 13 ~ 17

実施例 3 における第 1 表底Ⅰ-1 の化合物の代りに、第 1 表底Ⅰ-4、第 2 表底Ⅱ-3 若しくはⅡ-4、又は第 3 表底Ⅱ-4 若しくはⅡ-5 の化合物を用いた以外は、実施例 3 と同様にして該各記録液を調製し、同様に前記(a)~(c)の評価検討を行ったところ、いずれも同様に良好であった。

以外は、実施例 18 と同様にして該実施例 19 ~ 21 の 3 種の記録液を調製し、同様にして該 3 種の記録液につき前記(a)~(c)の評価検討を行った結果、いずれも同様に良好な結果を得た。  
(発明の効果)

以上の結果から明らかなように、本発明の記録液は、十分な溶解性を有してオフィスの汎用紙への印字の際の定着性が速く、印字された画像の濃度は高くかつ印字品位も良好で、特にインクジェット記録に好適なばかりでなく、普通紙に記録した場合でも、記録画像の耐光性、耐水性にすぐれている他、記録液としての保存安定性も良好である、という工業的価値ある顕著な効果を奏するものである。

特許出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 小 川 恒 郎

#### 実施例 18

記録液の調製	使用量(重量%)
グリセリン	10
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10
ポリエチレンイミン(分子量35000)	4
第 1 表底Ⅰ-5 の化合物	1.5
第 2 表底Ⅱ-4 の化合物	1.5
水	残量
合 計	100

実施例 1 と同様にして上記組成の記録液を調製し、同様に前記(a)~(c)の評価検討を行ったところ、いずれも同様に良好な結果が得られた。

#### 実施例 19 ~ 21

実施例 18 における第 1 表底Ⅰ-5 の化合物と第 2 表底Ⅱ-4 の化合物の組合せの代りに、第 1 表底Ⅰ-1 の化合物と第 2 表底Ⅱ-3 の化合物(実施例 19)、第 1 表底Ⅰ-4 の化合物と第 2 表底Ⅱ-5 の化合物(実施例 20)、又は第 1 表底Ⅰ-7 の化合物と第 2 表底Ⅱ-6 の化合物(実施例 21)の 3 種の組合せを用いた